

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2801507号

(45)発行日 平成10年(1998) 9月21日

(24)登録日 平成10年(1998) 7月10日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

G 0 3 G 9/113

G 0 3 G 9/10

3 5 2

C 0 9 D 183/08

C 0 9 D 183/08

請求項の数2 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-242102

(22)出願日 平成5年(1993) 9月2日

(65)公開番号 特開平7-72668

(43)公開日 平成7年(1995) 3月17日

審査請求日 平成8年(1996)10月31日

(73)特許権者 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 吉川 裕司

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社 シリコン電  
子材料技術研究所 内

(72)発明者 宝田 充弘

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社 シリコン電  
子材料技術研究所 内

(74)代理人 弁理士 滝田 清暉

審査官 栗原 由紀

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子写真キャリア用コーティング剤及びそれを用いた電子写真用キャリア

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式で表されるオルガノポリシロキサンを主成分とすることを特徴とする電子写真キャリア用コーティング剤；

$R^f, R^1, Si(OR^2)_c, O_{(4-(a+b+c))/2}$

上式中、 $R^f$  はC、 $F_{2p+1}$ 、 $Q$  ( $p$ は1~12の整数、 $Q$ は炭素原子数2~12の2価の有機基)で表される基であり、 $R^1$ は炭素原子数1~12のアルキル基又はフェニル基、 $R^2$ は炭素原子数1~6のアルキル基であり、 $a$ 、 $b$ 及び $c$ は、 $0 < a \leq 1$ 、 $0 \leq b < 2$ 、 $0 \leq c \leq 3$ 及び $0 \leq a + b + c \leq 4$ を満たす数である。

【請求項2】 請求項1に記載の電子写真キャリア用コーティング剤を、キャリア核体粒子表面に被覆し、硬化させてなる電子写真用キャリア。

【発明の詳細な説明】

2

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真キャリア用コーティング剤に関し、特に、複写耐久性に優れる上、帯電特性の安定性に優れた電子写真キャリア用コーティング剤及びそれを用いた電子写真用キャリアに関する。

【0002】

【従来の技術】 周知の如く、二成分系乾式複写機の現像剤は、微細なトナーとそれより大きいキャリアの二成分から構成され、両者を混合攪拌することによって生ずる摩擦により、トナーとキャリアが夫々異なった符号に静電帯電する。このようにして帯電したトナーを、感光体上に形成されている静電潜像に静電付着させることにより可視像が形成され、この像を転写シートに転写、定着することにより複写が達成される。

【0003】 この場合のキャリアとしては、通常酸化さ

れた、又は未酸化の鉄粉が使用されるが、これをそのままトナーと混合して使用した場合には、トナーに対する摩擦帯電特性が不十分な上、使用中に、トナーがキャリア表面に固着してトナー膜を形成するために（スベント化現象）キャリアの帯電特性が経時的に変化し、結局現像剤の寿命が短くなるという欠点があった。更に、乾燥時と湿潤時ではキャリアの帯電特性の差が大きいという欠点もあった。

【0004】このような欠点を防止するために、キャリア表面にフッ素樹脂、アクリル樹脂、スチレン-アクリル共重合体、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂等の樹脂を被覆することが主流となっている。しかしながら、水酸基含有ポリエステル樹脂やアクリル樹脂等を被覆した場合には、イソシアネートやメラミン等で架橋を行うため（特開昭59-53875号公報、同60-59369号公報等）、架橋が完全に進行しないと、未反応の水酸基やイソシアネート基が残存して帯電特性を悪化させるという欠点があった。

【0005】又、アクリル樹脂や、スチレン-アクリル共重合体等を被覆した場合には、初期の帯電特性に優れているものの、被膜がもろいために耐久性が劣るという欠点がある。一方、フッ素樹脂やシリコン樹脂等については、これらの樹脂の表面エネルギーが小さいことから、スベント化現象を低下させることができる点で注目されている（特開昭54-21730号公報、同58-40557号公報、特公昭59-26945号公報、同59-131944号公報）。

【0006】特にシリコン樹脂の場合には、モノマーの選択により多様な分子構造を作り得るため、その選択により、帯電量について多様な水準のキャリアを作り得るという利点がある上、多種の溶剤に溶解させることができるのでキャリアの表面に均一に塗布し易く、更に比較的低温でも硬化させることもできる等の、数多くの作業上の利点を有している。

【0007】しかしながら、有機基としてメチル基を有する、従来使用されているシリコン樹脂は、アクリル樹脂ほどではないものの、一般に機械的強度が弱いという欠点を有しており、前記キャリアとして長時間使用されるうちに、摩耗・はがれ・クラック等が発生して欠落し、キャリアとしての優れた特性が失われる結果、複写性能が低下する等、長時間使用に対する寿命（耐久性）の面で満足できるものではない上、帯電特性の安定性についても十分なものではなかった。

【0008】そこで、長寿命のコーティング剤として、フッ素含有アクリル樹脂等が提案されている（特開平2-73372号公報、同2-103563号公報等）が、やはり、耐久性及び帯電特性の安定性が未だ十分なものではなかった。これに対し、錫化合物を含有したシリコン樹脂を用いて上記の欠点を改善する方法（特公平2-3181号公報）も提案されているが、複写枚数

が増加するに従ってキャリアの帯電量が増加し、帯電特性の安定性に欠けるという欠点があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者等は耐久性及び帯電特性の安定性に優れたキャリアを得るために鋭意検討した結果、シリコン樹脂にフッ素置換アルキル基を導入することによって、シリコン樹脂の優れた帯電特性を生かすと共に、フッ素置換アルキル基によって、滑り性・剥離性・撥水性等の特徴をキャリア表面の硬化被膜に付与することができるのみならず、スベント化現象も抑制することができ、現像剤の寿命を長くすることができる上、キャリア帯電特性の温度依存性をも小さくすることができると共に安定性も良好とすることができることを見出し、本発明に到達した。

【0010】従って本発明の第1の目的は、長時間使用に耐え、キャリア帯電特性の安定性に優れる、電子写真キャリア用コーティング剤を提供することにある。本発明の第2の目的は、摩耗・はがれ・クラック等が発生し難い上、スベント化現象の発生をも防止することができる電子写真キャリア用コーティング剤を提供することにある。本発明の第3の目的は、帯電特性の温度依存性が小さいのみならずその安定性にも優れる、長寿命の電子写真用キャリアを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の上記の諸目的は、下記式で表されるオルガノポリシロキサンを主成分とすることを特徴とする電子写真キャリア用コーティング剤及びそれを用いた電子写真用キャリアによって達成された。

$$R^f \cdot R^s \cdot Si(OR^t)_3 \cdot O_{(4-(a+b+c))/2}$$
 上式中、 $R^f$  は  $C, F_{2.0-1.1}Q$  で表される基であり、式中  $p$  は 1~12 の整数であり、 $Q$  は炭素原子数 2~12 の 2 価の有機基である。また、 $R^s$  は炭素原子数 1~12 のアルキル基又はフェニル基、 $R^t$  は炭素原子数 1~6 のアルキル基であり、 $a, b$  及び  $c$  は、 $0 < a \leq 1, 0 \leq b < 2$  であり、 $0 \leq c \leq 3$  及び  $0 \leq a + b + c \leq 4$  を満足する数である。

【0012】上記の式で表されるオルガノポリシロキサンの具体例としては、 $R^f R^s \cdot Si(OR^t)_3 \cdot O_{(4-(a+b+c))/2}$  で表されるパーフロロアルキル基含有有機ケイ素化合物を、単独で或いは 2 種以上を同時に加水分解した物、若しくはアルコキシシランと共加水分解した物、又は、 $R^f R^s \cdot SiCl_3 \cdot O_{(4-(a+b+c))/2}$  で表されるパーフロロアルキル基含有有機ケイ素化合物の塩素化合物を、単独で又はクロロシランと共に加水分解した物等を挙げることができる。

【0013】ここで  $R^f$  は  $C, F_{2.0-1.1}Q$  で表すことができ、 $p$  はパーフロロアルキル基の炭素原子数を示し、 $p$  が 12 を越えると有機溶剤への溶解性がなくなることから、1~12 の整数である。上記の各式中における  $R^s$  及び  $R^t$  はメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソ

ブロビル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基等の炭素原子数1~6のアルキル基であり、*d*は0又は1である。特に、*R'*は加水分解性の高いメチル基又はエチル基であることが好ましい。

【0014】*R'*中の、*Q*で表される2価の有機基の具体例としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等が挙げられる。

【0015】このようなパーフロロアルキル基含有有機ケイ素化合物の具体例としては、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 等

で表される化合物が挙げられる。

【0016】これらのパーフロロアルキル基含有有機ケイ素化合物と共加水分解するために、必要に応じて使用する前記アルコキシシランの具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等が挙げられる。

【0017】前記パーフロロアルキル基含有有機ケイ素化合物の塩素化合物の具体例としては、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 等

で表される化合物が挙げられる。

【0018】前記クロロシランの具体例としては、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、メチルフェニルジクロロシラン等が挙げられる。パーフロロアルキル基含有有機ケイ素化合物と前記アルコキシシラン等との共加水分解は、公知の酸或いはアルカリ触媒の存在下で容易に行うことができる。また、パーフロロアルキル基含有有機ケイ素化合物又は本発明のオルガノポリシロキサンは、シリコーン樹脂に含有させて用いることもできる。

【0019】このようにして得られる本発明のコーティング剤を硬化させて、キャリア核体粒子表面に被覆するに際しては、硬化触媒を使用する。使用する硬化触媒と

しては、チタン、錫、亜鉛、コバルト、鉄或いはアルミニウム系の有機金属化合物、又は、アミン類であることが好ましい。これらは併用しても良い。

【0020】上記有機金属化合物の具体例としては、テトラブチルチタネート又はそのホモポリマー、テトライソブチルチタネート又はそのホモポリマー、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジラウレート、又は亜鉛、コバルト、鉄等のナフテン酸塩若しくはオクチル酸塩、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、*N*-( $\beta$ -アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、*N*-( $\beta$ -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。これらの触媒の使用量は、樹脂固形分の0.05~5.0重量%であることが好ましい。

【0021】本発明において使用されるキャリア核体粒子としては、鉄粉、フェライト粉が代表的なものであるが、その他、ニッケル、コバルト等の磁性金属又はその酸化物、銅、カーボナダム、ガラスビーズ、二酸化ケイ素等、キャリア核体粒子の素材として公知のものの中から適宜選択して用いることができる。キャリア核体粒子の粒径は、10~1,000 $\mu\text{m}$ 、好ましくは50~300 $\mu\text{m}$ である。

【0022】本発明においては、前記素材からなる組成物を、必要であれば有機溶剤（例えばトルエン、キシレン、溶剤揮発油等の炭化水素系溶剤、アルコール、エステル等）に溶解した後、例えば流動化ベッド法、浸漬法、スプレー法等によってキャリア核体粒子上に塗布し、次いで乾燥、硬化せしめる。被覆層の膜厚は0.1~20 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。必要により重ね塗りすることも可能であり、目的によっては各層の成分を変えて重ね塗りすることもできる。

【0023】本発明のシリコーン組成物は常温においても硬化可能であるが、100~250 $^{\circ}\text{C}$ 程度に加熱して硬化させた方が、塗膜の特性が安定する上生産速度も上がるので好ましい。現像剤として、キャリアと共に使用されるトナーについては、特に制限がなく、天然樹脂、天然及び合成樹脂を組み合わせた改良剤を含む広い材料に、既知の各種合成染料類を分散させて製造したものを使用することができる。

【0024】

【発明の効果】以上詳述した如く、本発明の電子写真キャリア用コーティング剤は、キャリアの摩耗・はがれ・クラック等が発生し難い上、スベント化現象の発生をも防止することができ、長時間使用に耐え、キャリア帯電特性の安定性に優れるので、電子写真キャリア用コーティング剤として優れている。又、本発明のコーティング剤を用いたキャリアは、キャリアの帯電特性の、温度依存性が小さいのみならず安定性に優れる。

【0025】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0026】実施例1. 攪拌装置、リービッヒ冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた1リットルのフラスコに、平均組成式が $\text{CH}_3(\text{OCH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3$ で表される化合物84.7g、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ で表される化合物21.8g、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ で表される化合物12.0g、 $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{SiO}(\text{SiO}(\text{CH}_2)_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ で表される化合物3.7g及びトルエン135.0gを仕込み、メタンスルホン酸3.8gを攪拌しながら投入した後、更に水21.5gを1時間掛けて滴下し、30℃で12時間熟成させた。

【0027】得られた液を中和し、副生したアルコールを留去し、水洗し、脱水・濾過した後、不揮発分が40重量%となるようにトルエンを用いて希釈し、粘度が5csで水酸基の量が1.2重量%のフッ素置換アルキル基含有シリコーン樹脂を得た。得られたシリコーン樹脂100重量部に、メチルトリス(メチルエチルケトオキシム)シラン12重量部、ジブチル錫ジオクテート50重量%含有キシレン溶液0.4重量部を、不揮発分が25重量%となるように揮発油に添加・混合し、粘度が1.5csの硬化性フッ素置換アルキル基含有シリコーン樹脂液を得た。更に、上記のシリコーン樹脂液をトルエンで希釈し4重量%溶液とした。

【0028】次に、キャリア核体粒子として平均粒径1\*

\*00 $\mu\text{m}$ のフェライト1kgに、流動化ベットの装置(スバイラーフローミニ：フロイント産業株式会社製の商品名)を用いて上記のシリコーン樹脂液500gを散布した後、150℃で10分間加熱してシリコーン成分を硬化させた。上記の如く処理されたキャリア粉96部に、正帯電型トナー(Able3300/1300シリーズトナー：富士ゼロックス株式会社製の商品名)4重量部を加えて振とう帯電させた後、東芝ケミカル株式会社製のブローオフ粉体帯電量測定装置により、トナーの帯電量を測定した。結果は表1に示した通りである。

【0029】実施例2. 実施例1において、 $\text{CH}_3(\text{OCH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3$ で表される化合物の使用量84.7gを94.9gに変え、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ で表される化合物21.8gを $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ で表される化合物5.7gに変えた他は、実施例1と全く同様にしてシリコーン樹脂液を調製し、実施例1と全く同様にしてトナーの帯電量を測定した。結果は表1に示した通りである。

【0030】比較例1. 実施例1で使用した $\text{CH}_3(\text{OCH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3$ で表される化合物の使用量84.7gを96.0gに変え、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ で表される化合物を使用しなかった他は、実施例1と全く同様にしてシリコーン樹脂液を調製し、実施例1と全く同様にしてトナーの帯電量を測定した。結果は表1に示した通りである。

【0031】

【表1】

曝露時間	トナー帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )		
	実施例1	実施例2	比較例1
15分	-13.8	-16.1	-0.9
1時間	-21.2	-23.2	-9.4
3時間	-20.7	-23.9	-19.2
5時間	-19.7	-22.1	-21.5
7時間	-20.7	-24.8	-26.5
12時間	-22.6	-25.5	-31.6

表1の結果は、本発明のコーティング剤を被覆したキャリアを使用したトナーは、帯電の立ち上がりが速い上、帯電量が経時的に増加(チャージアップ)することもし

く安定であることを示しており、この結果は、本発明の有効性を実証するものである。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 昭59-223459 (J P, A)  
特開 昭60-213961 (J P, A)  
特開 昭63-50866 (J P, A)  
特開 平2-16573 (J P, A)  
特開 平3-251875 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>6</sup>, DB名)  
G03G 9/113  
CA (STN)